

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-59703

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月3日

(51) Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 31/02	1 0 1		C 0 1 B 31/02	1 0 1 B
	1 0 1		31/04	1 0 1 B
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	B
			4/04	A
			4/58	

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平9-119784	(71) 出願人	393000537 モリ・エナジー (1990) リミテッド カナダ国 プリディッシュコロンビア州 メーブルリッジ市 スチュワート クレック セント 20000番地
(22) 出願日	平成9年(1997) 5月9日	(72) 発明者	キミング ツォング カナダ プリディッシュコロンビア州 コ キュートラムオースチン アベニュー 2551
(31) 優先権主張番号	2 1 7 6 4 5 2	(72) 発明者	ウーリッヒ フォン ザッケン カナダ プリディッシュコロンビア州 コ キュートラムシャウネッシー ストリート 1316
(32) 優先日	1996年5月13日	(74) 代理人	弁理士 米澤 明 (外7名)
(33) 優先権主張国	カナダ (C A)		最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素質粉末表面積の低減方法

(57) 【要約】

【課題】 電池の安全性を高めることができる炭素質粉末を提供する。

【解決手段】 炭素質粉末の表面積は、この炭素質粉末と少量の石油ピッチまたはコールタールピッチを混合し、混合物を高温分解すれば小さくできる。炭素質粉末をピッチの分解生成物で被覆し、この被覆によって元の炭素質粉末の表面積よりも表面積をかなり小さくできる。少量の高温分解ピッチが含まれるが、炭素質粉末のバルク特性は実質的にはそのままである。本方法は、再充電可能な非水系リチウムイオン電池に使用する炭素質負極粉末の表面積を小さくするのに特に好適であり、これによって電池の安全性を改善する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素質粉末表面積の低減方法において、石油ピッチまたはコールタールピッチを炭素質粉末と混合した混合物を、ピッチの分解温度以上の温度で不活性雰囲気中において混合物を高温分解することによって、炭素質粉末がピッチの炭素質分解生成物で被覆された、炭素質粉末の粒度分布が被覆によっても実質的に変化しないようにしたことを特徴とする炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項2】 高温分解の結果として凝集体が発生した場合には、凝集体を破碎することを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項3】 炭素質粉末が球状黒鉛、フレーク状黒鉛および硬質無秩序炭素からなる群から選択した少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項4】 ピッチの量が炭素質粉末重量の7重量%～33重量%であることを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項5】 高温分解を1000℃～2650℃の温度で行なうことを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項6】 高温分解を30分間行なうことを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項7】 高温分解後、10℃/分の冷却速度で混合物を冷却することを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項8】 炭素質分解生成物被膜が炭素質粉末重量の2重量%～9重量%であることを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項9】 平均粒度が20μm～75μmの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項10】 炭素質粉末の高温分解前の表面積が1m²/g～210m²/gの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項11】 被覆された炭素質粉末の高温分解後の表面積が0.3m²/g～1.2m²/gの範囲にあることを特徴とする請求項1記載の炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項12】 炭素質粉末の電極を有する電池の製造方法において、電極を、所定量の石油ピッチまたはコールタールピッチを炭素質粉末と混合し、ピッチの分解温度以上の温度で不活性雰囲気中において混合物を高温分解することによって炭素質分解生成物で被覆された炭素質粉末の粒度分布が被覆によっても実質的に変化しないようにした表面積を小さくした炭素質粉末によって製造したことを特徴とする電池の製造方法。

【請求項13】 高温分解の結果として凝集体が発生した場合には、凝集体を破碎することを含むことを特徴と

する請求項12記載の電池の製造方法。

【請求項14】 電池が再充電可能な非水系リチウムイオン電池であることを特徴とする請求項12記載の電池の製造方法。

【請求項15】 炭素質粉末が球状黒鉛であることを特徴とする請求項14記載の電池の製造方法。

【請求項16】 ピッチの量が炭素質粉末重量の7重量%であることを特徴とする請求項14記載の電池の製造方法。

【請求項17】 炭素質分解生成物被膜が炭素質粉末重量の2重量%～4重量%であることを特徴とする請求項14記載の電池の製造方法。

【請求項18】 平均粒度が20μmであることを特徴とする請求項14記載の電池の製造方法。

【請求項19】 炭素質粉末の高温分解前の表面積が2m²/gであることを特徴とする請求項14記載の電池の製造方法。

【請求項20】 炭素質粉末の高温分解後の表面積が0.5m²/g未満であることを特徴とする請求項14記載の電池の製造方法。

【請求項21】 石油ピッチまたはコールタールピッチと炭素質粉末の混合物をピッチの分解温度以上の温度で不活性雰囲気中において高温分解することによって、炭素質粉末がピッチの炭素質分解生成物で被覆された、被覆された炭素質粉末の粒度分布が被覆によっても実質的に変化しないようにしたことを特徴とする炭素質粉末表面積の低減方法。

【請求項22】 電池に好適な炭素質粉末の電極の製造方法において、石油ピッチまたはコールタールピッチと炭素質粉末の混合物をピッチの分解温度以上の温度で不活性雰囲気中において高温分解することによって、炭素質粉末をピッチの炭素質分解生成物で被覆した、炭素質粉末の粒度分布が被覆によっても実質的に変化しないようにしたことを特徴とする電池に好適な炭素質粉末の電極の製造方法。

【請求項23】 石油ピッチまたはコールタールピッチの高温分解混合物からなる表面積を小さくした炭素質粉末において、ピッチの分解温度以上の温度で不活性雰囲気中において混合物を高温分解することによって、炭素質分解生成物で被覆された炭素質粉末の粒度分布が被覆によっても実質的に変化しないようにして小さくしたことを特徴とする炭素質粉末。

【請求項24】 再充電可能なリチウム電池において、電池容器、石油ピッチまたはコールタールピッチと炭素質粉末の混合物をピッチの分解温度以上の温度で不活性雰囲気中において高温分解することによって、炭素質分解生成物で被覆された炭素質粉末の粒度分布が被覆によっても実質的に変化しないようにした被覆によっても小さくした炭素質粉末から構成した負極と正極と、そして負極と正極との間におけるリチウム原子の相互交

換を可能にする電解質とからなることを特徴とする再充電可能なリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素質粉末表面積の低減方法に関する。特に、本発明は再充電可能な非水系リチウムイオン電池に使用する炭素質負極粉末の表面積を低減することによって、電池の安全性を改善する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】炭素質粉末は、非晶質炭素（すずなど）、コークス、黒鉛や特別な形態の炭素をはじめとする数多くの形で存在している。また、これら粉末は工業的に各種の分野で広く利用されている。多くの用途では、（例えば活性炭においてみられるように）反応性表面を最大化するために、大表面積の炭素質粉末が望まれている。逆に、表面積を最小化した粉末を利用することが望まれる場合もある。粒子が小さくなる程、単位容量または単位質量当たりの表面積が大きくなるため、一般的には、表面積を最小化する際には、可能なかぎり表面積の大きい粒子を使用するのが好ましい。最適なのは、粒度（粒径）が均一な粉末を使用することである。理論的には、球状粒子が、その表面が平滑である場合、ある所定の粒度で可能な限り最小の表面積を与えるはずである。比較的平滑な球状炭素質粉末は特別な製品（例えば、以下MCMBとも称するメソ炭素マイクロビーズ）として市販されている。ところが、実際は、理論値に近い表面積値を実現することは困難である。通常、粒子にはかなりの表面粗度があるため、異なる製造バッチ間ではかなりのばらつきが生じる場合が多い。

【0003】1991年頃から利用されるようになった再充電可能なリチウムイオン電池は、多くの消費者エレクトロニクス用途に好ましい再充電可能な電力源になっている。これら電池の特徴はエネルギー密度（Wh/L）が大きく、また動作電圧が（例えば約3.5ボルトと）高いことである。このような電池は2つの異なる挿入化合物を使用し、可逆的なリチウム挿入については十分な容量があるが、活性正極材および活性負極材のリチウム挿入ポテンシャルが異なっている。現時点では、正極材としてリチウム遷移金属酸化物（例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 ）を使用し、そして負極材として炭素質化合物（例えばコークス、黒鉛、硬質無秩序炭素）を使用するのが通常である。

【0004】リチウムイオン電池に用いられている代表的な非水系電解質のイオン伝導性は比較的低いため、合理的な定格における電池動作を可能にするためには、（厚さが100 μm 程度の）薄い電極を使用する必要がある。さらに、代表的な電極材料におけるリチウムの拡散係数はそれ程大きくはない。このため、活性挿入化合物の電極については、例えば、粒度が20 μm の小さい

粒子で構成している。

【0005】小さな粒子を使用すると、電池の定格能力が向上するので望ましいが、不利なことには、粒子表面で生じるある種の望ましくない化学反応の量及び/又は速度が大きくなる。例えば、炭素質負極面ではリチウムの不可逆的な損失が生じるが、これは分解がさらに続くのを防ぐ不動態化保護膜を形成するためである。従って、表面積が大きくなる程、リチウム容量の不可逆的な損失も大きくなる。さらに、表面積の小さい電極材を使用した場合には、リチウムイオン電池の安全水準が高くなる傾向がある。例えば、米国特許第5264201号には、熱的酷使時に LiNiO_2 電極が電池挙動にどのような作用を及ぼすかについての開示がある。

【0006】MCMB（大阪ガスの製品）として知られている球状メソ炭素マイクロビーズ形の炭素質粉末は、リチウムイオン電池の活性負極材に有利なものととして広範に使用されている。この点に関する参考文献として、例えば、EP特許出願第474183号明細書がある。ある所定の粒度では均一な大きさを有し、また表面積が小さいため、このようなMCMB粉末は、望ましくない化学反応が生じる表面積を最小に抑えた状態で、電極の充填密度を高くし、また電池定格能力を改善する。

【0007】一般に、ベンゼンなどの高温分解前駆体は、炭素質化合物の存在下ではその化合物の表面積を始めとする表面状態を変性できることが知られている。ところが、このような高温分解の結果、表面積が大きくなるのか、または「羽毛状」の付着物が生成するのか、あるいは表面積の小さい、平滑な付着物が生成するのかについては予測不可能である。

【0008】特開平5-307959号公報（三菱化学）には、相当量の、好ましくは全重量の30～40%の高温分解ピッチを使用して、活性炭炭素質粉末であるコア物質の粒子を凝集被覆することによって、ある種の有利な特性をもつ被覆凝集負極粉末を製造することが開示されている。被覆凝集体は元のコア粒子よりも大きさがかなり大きく、予想通り表面積が小さくなっている。上記公報の実施例では、粒径が6 μm のコア粒子をこのように処理してから、粉砕凝集して粒径が20 μm の凝集体にしている。したがって、固有な作用として幾何学的表面積が小さくなることが考えられる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、炭素質粉末を電極に用いた再充電可能な電池において、電池が苛酷な熱的な条件に置かれても、安全な電池を得ることが可能な炭素質粉末、およびそれを用いた電池を提供することを課題とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、全体としては炭素質粉末表面積の低減方法、特に、再充電可能なリチウム電池に使用する電極材の表面積を低減する方

法が見いだされた。本発明方法では、炭素質粉末の付近で所定量の石油ビッチまたはコールタルビッチを高温分解する。炭素質粉末は上記ビッチの分解生成物で被覆され、得られた被膜は表面積が元の炭素質粉末よりもかなり小さい。

【0011】すなわち、所定量の石油ビッチまたはコールタルビッチを炭素質粉末と混合する。次に、上記ビッチの分解温度以上の温度で不活性雰囲気中において混合物を高温分解する。高温分解の結果、わずかに凝集が生じることがある。この場合には、被覆された炭素質粉末の粒度分布が高温分解または被覆処理によって本質的に変化しない程度に凝集体を破砕する。

【0012】本発明方法は、球状黒鉛、フレーク状黒鉛や硬質無秩序炭素などの炭素質粉末に適用するのが有利である。炭素質粉末の平均粒度は $20\mu\text{m}$ ～ $75\mu\text{m}$ の範囲にあればよく、また高温分解前の炭素質粉末の表面積は、例えば、 $1\text{m}^2/\text{g}$ ～ $210\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内にあればよい。本発明の方法によれば、高温分解後の被覆炭素質粉末の表面積が $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ～ $1.2\text{m}^2/\text{g}$ の範囲内になるように表面積を実質的に小さくできる。

【0013】使用するビッチの量は、炭素質粉末重量の7重量%～33重量%の範囲にあればよい。高温分解の収率にもよるが、この場合、ビッチ分解生成物被膜は、炭素質粉末重量の2重量%～9重量%の範囲内にあればよい。このように比較的小量であっても、表面積をかなり小さくできるので、被覆炭素質粉末のバルク特性は被膜によってほとんど影響を受けない。

【0014】高温分解温度は 1000°C ～ 2650°C の範囲にあればよく、また高温分解時間は30分である。使用する温度勾配は $10^\circ\text{C}/\text{分}$ であればよい。ある種の電池構成に本発明方法を適用するのが特に有利である。例えば、既に述べたように、リチウムイオン電池の負極材として、通常は球状炭素質粉末MCMBを使用する。電極充填密度を高くし、また電池定格能力を改善する目的には、ある特別な粒度のMCMBを選択することができる。ところが、一般的にいて、市販のMCMBの表面積は、同様な粒度の平滑な球状粒子の予想される表面積よりもいくぶん大きい。さらに、MCMBの表面積が等価な平滑粒子の予想される表面積よりもかなり大きくする場合がある。この理由はまだ解明されていないが、MCMB製造時におけるスケールアップ及び/又は制御の問題に関係があると思われる。このように、一般的に言えば、MCMBの表面積を小さくできるある程度の理論的可能性があり、またこのような表面積の低減を実現できる可能性が相当高いこととしばしばある。

【0015】本発明者等は、本発明方法の適用によりこのような負極粉末表面積の低減によって、粉末を特定な粒度について選択できる所望の利点を同時に、同時に、粉末表面の化学反応により生じる問題を最小限に抑制できることを見いだした。したがって、電池として、

球状黒鉛からなる炭素質粉末電極をもつ、再充電可能な非水系リチウムイオン電池を実現することも可能になる。このような電池の電極粉末に好適な平均粒度は $20\mu\text{m}$ であり、そしてこのような粉末の高温分解処理前の表面積は $2\text{m}^2/\text{g}$ とすることができる。

【0016】このような用途の場合、負極粉末のバルク特性を実質的にそのまま維持し、その状態で、実質的な表面積低減を達成するためには、ビッチを最少量で使用するのが望ましい。すなわち、炭素質粉末重量の7重量%の量でビッチを使用できる。高温分解収率にもよるが、この場合、ビッチ分解生成物被膜は炭素質粉末重量の2重量%～4重量%である。高温分解後、被覆炭素質粉末が $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 未満となるように、このような高温分解処理によって表面積を小さくできる。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明者等は、所定量の石油ビッチまたはコールタルビッチの分解生成物によって炭素質粉末が被覆されるように、この粉末の付近で上記ビッチを高温分解すると、炭素質粉末表面積が低減できることを見いだした。高温分解時に、ビッチの揮発性成分が粉末表面に付着し、「亀裂」やその他の不規則部分を充填して、最終分解ビッチ成分が、予測しなかったことだが、粉末上に平滑でしかも薄い被膜を形成する。この被膜は、表面積が元の炭素質粉末に比べてかなり小さい。

【0018】一般的にいて、本発明では、炭素質粉末の場合、その表面積がある用途に望ましい表面積よりもかなり大きいことをまず確認する。さらに、いうまでもないことだが、表面積については、当該粉末の粒子形状および粒度分布の理論的下限値よりもかなり大きくなければならない。本発明方法では、炭素質粉末に適当量の石油ビッチまたはコールタルビッチを分散混合し、混合物を高温分解する。ビッチの好適な量については、発明性には関係のないいくつかの経験的な試験から得られた全結果を基準として選択する。

【0019】高温分解については、ビッチの分解温度以上の温度で不活性雰囲気中において行なう。石油ビッチおよびコールタルビッチは、約 200°C 未満では揮発しない高分子量芳香族化合物を主に含有するものである。例えば、この点に関する参考文献は、1968年にJohn Wiley and Sonsにより発行され、C. L. Mandellが編集した“Carbon and Graphite Handbook”である。典型的な高温分解温度は相当高く、 900°C であり、場合によっては 3000°C までである。ところが、バルク炭素質粉末自体の構造は、処理温度が後者の 3000°C と高くても、ほとんど影響を受けない。したがって、炭素質粉末をさらに焼結するか黒鉛化して、その表面積を小さくすることを望まない場合には、一般的には、前者の 900°C に近い高温分解温度を用いる。好適な高温分解時間とは典型的には30分で、通常の炉を使用

して実施できる加熱工程における好ましい温度勾配は、典型的には10℃/分である。高温分解後に、やや軽く凝集を促進するのが有利である。凝集の程度は、一部は、ピッチの使用量に依存する。凝集体が生じた場合には、炭素質粉末の元の粒度分布が本質的に維持されるように、軽い粉砕操作によって凝集体を簡単に破砕できる。

【0020】本発明方法は、球状黒鉛（例えばMCM B）、フレーク状黒鉛および硬質無秩序炭素を始めとする各種の炭素質粉末に使用でき、また十分な効果が実現できる。これら粉末の平均粒度は20μm〜75μmの範囲にあればよく、また表面積は例えば1m²/g〜210m²/gであれば良い。本発明方法に使用するのに好適なピッチの量は炭素質粉末重量の7%〜33%であればよく、この結果得られる高温分解被膜重量は、収率にもよるが、粉末重量の2%〜9%であればよい。これによって、12m²/gから0.3m²/gまでの表面積の低減が実現できると考えられる。

【0021】電池用途では、電極材として使用する炭素質粉末を製造するためにも同様な方法を使用することができ、好ましい用途は、一般用リチウムイオン電池の製造である。様々な大きさや形式のこれら電池には、コイン形電池や角形電池が含まれる。図1に、円筒螺旋形リチウムイオン電池の典型的な構成を示す。正極箔1、負極箔2、およびセパレータとして作用する2枚の被孔性ポリオリフィンシート3を螺旋巻きにしてゼーローラ4を作製する。

【0022】ゼーローラ用の正極箔については、薄いアルミニウム箔に、LiCoO₂などの適当な粉末状正極材、結晶剤および導電性希釈剤からなる混合物を塗布して作製する。塗布の典型例では、まず、適当な液体担体に結晶剤を溶解してから、この溶液に加えて他の粉末状固体成分を使用して、スラリーを作製する。次に、基体箔に均一にスラリーを塗布する。その後、担体溶剤を蒸発除去する。一般的には、このようにしてアルミニウム箔基体の両面を塗布処理してから、正極箔をカレンダー処理する。

【0023】負極箔の場合は、正極材の代わりに、本発明方法によって作製した表面積の小さい粉末状炭素質粉末（粒度は例えば20μm）を使用し、そして通常はアルミニウムの代わりに銅箔を使用する以外は、上記と同様にして作製する。多くの場合、負極箔の幅を正極箔の幅よりわずかに広くして、負極箔が常に正極箔に確実に対向するようにする。ゼーローラ4を通常の電池缶10に挿入する。ヘッダー11およびガスケット12を使用して、電池15を密封する。過剰圧力を逃がす圧力開放弁、正定性サーミスタ及び/又は圧力動作式電気的遮断装置などの安全装置をヘッダーに組み込んでもよい。ヘッダー11の外面を正極端子として、そして電池缶10の外面を負極端子として使用する。正極タブ6および

負極タブ7を適当に接続して、内部電極と外部端子を接続する。適当な絶縁片8および9を挿入して、内部短絡の可能性を未然に防止することができる。ヘッダー11を電池缶10にクリンプして、電池を密封する前に、適当な非水系電解質を加えて、ゼーローラ4の空隙を充填する。適当な電解質には、エチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）やジエチルカーボネート（DEC）溶剤などの直鎖状、または環状カーボネート溶剤を少なくとも1種を含む溶剤に溶解したLiPF₆やLiBF₄などのリチウム塩がある。次に、ヘッダー11を電池缶10にクリンプする。最後に、電池を少なくとも1回充電することからなる電気的状態調節工程を全体的な組み立ての一部として行う。

【0024】既に説明したように、リチウムイオン電池の活性負極材としては、通常、球状炭素質粉末MCM Bを使用する。負極充填密度を高くし、そして電池定格能力を高くするために、粒度が公称的には均一とされているMCM Bを選択する場合が多い。また、負極材としては表面積が可能な限り小さい負極材が望ましい、というのは、場合にもよるが、最大の安全レベルが得られるからである。例えば、高温で露出されるような状態では、これら電池の非水系電解質は、一部は負極の表面積によって決まる反応速度で負極のリチウムと発熱反応する傾向がある。負極の反応性表面積が小さくなると、熱暴走が発生する閾値をかなり高くできる。

【0025】ところが、市販のMCM Bの表面積は、一般に、そして予想されなくもなかったことだが、ある所定の公称粒度では理論値よりもわずかに大きい。また、本発明者等は、市販のMCM Bの場合、製造バッチによるが、その表面積が、理由が不明であるが、時々通常よりもはるかに大きくなることを見いだした。したがって、本発明の方法は、全体としてはMCM B製造バッチの表面積をある程度まで小さくするために有効であり、そして特定のにはこのように時折みられる大表面積バッチの表面積を「補正」するために有利である。

【0026】リチウムイオン電池の負極には、平均粒度が20μmのMCM Bが望ましい。このような粉末の表面積は例えば2m²/gである。実質的に低表面積化を依然として実現できる状態で、最少量のピッチを使用するのが望ましい。例えば、ピッチ量を炭素質粉末重量の7%にすると、高温分解収率によるが、粉末重量の2%〜4%の分解生成物被膜を得ることができ、このような高温分解処理によって、表面積を0.5m²/g未満まで大幅に小さくできるが、粉末の粒度分布には実質的な影響はない。

【0027】

【実施例】以下、実施例により本発明のいくつかの側面を説明するが、これら実施例はいかなる意味でも本発明を制限するものではない。本発明者等は、本発明方法を使用して、表1に示いくつかの炭素質粉末の表面積を

小さくすることに成功した。以下に使用した粉末を示す。MCMB（大阪ガスの製品）、フレーク状黒鉛KS75（Lonzaの製品）、フレーク状黒鉛SFG75（Lonzaの製品）を示す。また、試料3のアニールは、MCMBを2650℃でアニールしたものを示し、試料6の熱分解は、アルゴン中800℃でPlenco 11760樹脂（Plastics Engineering Co.の製品）を高温分解して得た硬質無秩序炭素を示す。炭素粉末の重量%として示す所定量の石油ピッチまたはコールタールピッチを粉末に添加混合した。

【0028】高温分解後に各粉末に残留した分解生成物の量を求めるために、同様な条件下で、純粋な石油ピッチおよびコールタールピッチの試料を熱重量測定分析器内で高温分解した。高温分解後の各場合の収率はそれぞれ28重量%および50重量%であった。これら本発明実施例では、各ピッチ毎に同様な収率が得られると予想される。試料1〜5はいくぶん凝集していた。これら凝集体を以下のようにして破砕した。まず、高温分解生成物を篩（試料1〜3については140サイズメッシュ、そして試料4および5には80サイズメッシュを使用）で篩分処理した。この最初の篩分処理では、80重量%を超える部分が簡単に篩を通過した。手動操作で乳鉢および乳棒を使用して、篩に残った部分を軽く粉砕した。次に、同じメッシュの篩を使用して、軽く粉砕した凝集体を2回目の篩分処理した。合計で95%を超える量が篩を通過した。次に、篩分処理した粉末を使用し、表1の特性を調べた。

表1

試料番号	粉末種類	ピッチ種類	添加ピッチ重量%	温度(℃)	時間(時)	表面積(m ² /g)	処理前平均粒径(μm)	処理後平均粒径(μm)
1	MCMB		7	2650	6	1.55	23.0	0.34
2	MCMB	石油	7	2650	6	1.97	22.8	0.49
3			7	1000	0.5	1.51	22.6	0.41
4	KS75	石油	15.5	1050	2	7.5	26.8	1.6
5	SFG75	石油	15.5	1050	2	3.5	35.7	1.1
6	熱分解	石油	33	1000	2	208	73.4	11.4

【0033】比較例

試料1および2と同様なMCMB試料を作製した。測定により、この試料は高温分解処理前のBET比表面積が1.1 m²/gであることがわかった。次に、7重量%のグラニュー糖をこの試料と混合し、混合物を1000℃で30分間高温分解した。上記の本発明実施例と同様に、粉末がわずかに凝集していた。試料1〜3と同様にして凝集体を破砕した。高温分解処理後の表面積は20.2 m²/gであった。すなわち、出発粉末の表面積よりも著しく大きかった。

【0034】この比較例は、高温分解有機前駆体のすべてが、ある種の炭素質粉末の表面積、特に表面積が比較的小さい出発原料であった粉末であるMCMBの表面積

【0029】試料6の場合は、他の試料と比較すると、凝集度がやや高かった。140サイズメッシュ篩で篩を通過するものが95%より多くなるまで、手動操作で乳鉢および乳棒を使用して、かなり強い粉砕を行なった。試料6のかなり強い粉砕は、処理後の平均粒径の増加に基づく限り、凝集体の破砕のみを目的とした場合には明らかに過剰であった。

【0030】Quantachrome製の分析機器を使用して、BET法、すなわち標準窒素吸収法によって表面積を測定した。測定に先立ち、純粋な窒素下で150℃にて30分間予熱することによって試料のすべてをガス抜きした。

【0031】レーザ回折法（堀場製 自動粒度分布測定装置）によって粒度分布を測定した。表1には、比較のために、各試料の平均粒度のみについて記載する。試料1〜5の場合、平均粒度がほとんど変化しないことからわかるように、粒度分布には実質的な変化は認められなかった。試料6では、高温分解処理後に過剰な粉砕処理したため、粉末は平均粒度が著しく小さくなった。にもかかわらず、この試料のデータを含めたのは、この試料もまた表面積が著しく小さくなったからである。いずれの場合も、表面積は2分の1以上に小さくなったが、平均粒度に大きな増大は認められなかった。試料1では、球状MCMBの表面積は4分の1以上に小さくなった。試料6も表面積が著しく小さくなった。

【0032】

を必ずしも小さくするわけでないことを証明するものである。

電池実施例

図1に記載の直径が18mmで、高さが65.0mmである18650型の円筒形電池を作製した。正極については、LiCoO₂粉末、黒鉛導電性希釈剤およびポリフッ化ビニリデン（PVDF）結合剤の混合物を薄いアルミニウム箔の両面に均一に被覆して作製した。負極については、処理後の本発明の試料1を使用し、作製した。また、比較のために、試料3の製造に用いたコールタールによる処理前の炭素質粉末（試料1の原料炭素質粉末と同様の試料）も使用した。活性負極材をSuper S（Ensagri社の商標）カーボンブラックおよび

ポリフッ化ビニリデン結合剤と混合し、薄い銅箔に被覆し、負極を製作した。セパレータ3には、Celgard（登録商標）2400微孔性ポリプロピレンフィルムを使用した。使用した電解質は、それぞれ容量比が30/50/20のエチレンカーボネート（EC）、エチルメチルカーボネート（EMC）およびジエチルカーボネート（DEC）からなる溶剤混合物に溶解した1MのLiPF₆塩の溶液であった。本発明方法に従っていくつかの負極をビッチ処理して、表面積を小さくした以外は全く同様にすべての電池を製作した。

【0035】組み立て後、電池を電気的に状態の調節、すなわち制御充電し、同様な条件で充放電サイクルを1回行なった。両形式の電池は同様な容量および同様な定格能力を示した。

【0036】次に、各負極を用いて作製した代表的な完全充電電池について熱的酷使試験を行なった。150℃に設定した対流オープンに電池を入れ、電池表面温度対時間の関係を測定した。図2aおよび2bに、それぞれ比較電池（試料3の作製に用いた炭素質粉末、すなわち未処理のため表面積の大きいMCMBを使用した電池）および本発明電池、処理後の試料1、すなわちビッチの処理によって表面積を小さくしたMCMBを使用した電池における温度対時間の関係を示す。図2（A）が示すように、比較電池の場合には、電池に発熱反応が発生した結果、表面温度がオープンの設定温度150℃を超えて上昇を続け、試験に入る0.7時間前に熱暴走が生じ、その後電池が激しく発炎する。図示のように、温度は急激に立ち上がってから、燃焼後電池の冷えるに従って温度

が下がる。対照的に、本発明電池の場合は、図2（B）から理解できるように、内部発熱反応による加熱についてはいうまでもなく、熱暴走も認められない。なお、1.2時間で温度曲線が多少下がっているが、これは電池の圧力逃がし開放弁が開いたためである。この比較例は、負極材表面積を小さくしたために得られる有利な作用を証明するものである。以上の説明から当業者にとっては明らかなように、本発明を実施するさいには、本発明の精神または範囲から逸脱せずに、多くの改変や変更が可能である。

【0037】

【発明の効果】炭素質粉末の表面積を他の特性を変化させずに低減した炭素質粉末を用いた再充電可能な非水系リチウムイオン電池は、リチウムとの化学反応が抑制されて、電池の安全性を改善することができる。

【0038】

【図面の簡単な説明】

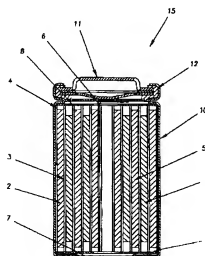
【図1】円筒螺旋形リチウムイオン電池の横断面図である。

【図2】電池実施例において示した異なる負極表面積をもつ電池の熱的安定性試験時の温度対時間の関係を説明する図である。

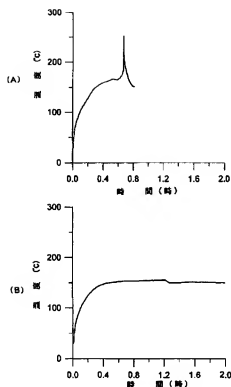
【符号の説明】

1…正極箔、2…負極箔、3…微孔性ポリオレフィンシート、4…ゼリーロール、5…電解質、6…正極タブ、7…負極タブ、8、9…絶縁片、10…電池缶、11…ヘッダー、12…ガスケット、15…電池

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H 01 M 10/40

識別記号

序内整理番号

F I

H 01 M 10/40

技術表示箇所

Z

(72)発明者 ヤン ネイス ライマーズ

カナダ ブリティッシュコロンビア州 メ

ーブルリッジ122 アベニュー 21523-122